



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 584 567 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93112058.8

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C08L 23/02, // (C08L23/02,  
C08K3:32,5:3477)

(22) Anmeldetag: 28.07.93

(30) Priorität: 01.08.92 DE 4225477

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Brüningstrasse 50  
D-65929 Frankfurt am Main(DE)

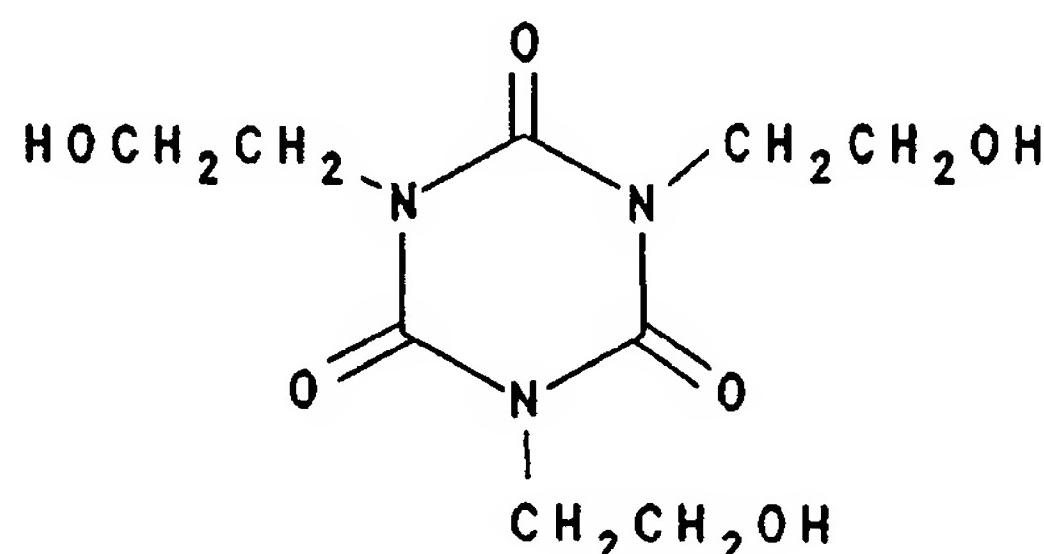
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.03.94 Patentblatt 94/09

(72) Erfinder: Sicken, Martin, Dr.  
Elisenstrasse 97  
D-51149 Köln(DE)  
Erfinder: Wanzke, Wolfgang, Dr.  
Eichendorffstrasse 1  
D-86368 Gersthofen(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

### (54) Flammwidrige Kunststoff-Formmasse mit verbesserter Stabilität.

(57) Eine flammwidrige Kunststoff-Formmasse mit verbesserter Stabilität besteht aus 50 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formmasse, eines Olefinpolymeren und 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formmasse, eines Flammschutzsystems, bestehend aus 80 bis 50 Gew.-% eines Ammoniumpolyphosphats der Formel  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ , worin n eine Zahl von 200 bis 1000 ist, (= Komponente A), und 50 bis 20 Gew.-% eines Umsetzungsproduktes des Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurats (THEIC) der Formel



mit einer aromatischen Polycarbonsäure der Formel

$\text{Ar}(\text{COOH})_m$

(= Komponente B).

Durch das erfindungsgemäß einzusetzende Flammschutzsystem wird sowohl die Verarbeitungstemperatur der Kunststoff-Formmasse erhöht, als auch die Wasserlöslichkeit von Teilen der Formmasse nach der Verarbeitung deutlich gesenkt. Außerdem zeigen die flammwidrig ausgerüsteten Kunststoffteile eine verringerte Neigung zum "Ausschwitzen" von Bestandteilen des Flammschutzsystems.

EP 0 584 567 A2

Die Erfindung bezieht sich auf eine flammwidrige Kunststoff-Formmasse, die ein Intumeszenz-Flammschutzsystem auf Basis Ammoniumpolyphosphat (APP) enthält und durch die Auswahl geeigneter Zusätze (Synergisten) eine höhere Verarbeitungsstabilität aufweist als bisher bekannte Formmassen mit Intumeszenz-Systemen auf Basis Ammoniumpolyphosphat, im Kontakt mit Wasser die Flammschutzwirkung nicht verliert, sowie eine verringerte Neigung zum "Ausschwitzen" von Bestandteilen des Flammschutzsystems bei längerer Lagerung zeigt.

Bekannt ist die Verwendung eines Intumeszenz-Gemisches für die flammwidrige Ausrüstung von Polyolefinen, wobei ein Gemisch aus Ammoniumpolyphosphat und Tris(2-hydroxyethyl)-isocyanurat zusammen mit Melamin, Pentaerythrit, Tripentaerythrit oder Cyanursäure verwendet wird (vgl. US 4 198 493).

Ferner ist bekannt, eine Kombination aus Ammoniumpolyphosphat und dem Reaktionsprodukt einer Sauerstoffsäure des Phosphors mit einem Hydroxyalkylderivat der Isocyanursäure zu verwenden (vgl. US 4 461 862).

Schließlich sind selbstverlöschende Olefin-Polymeren und -Copolymere bekannt, welche Ammoniumpolyphosphat und Tris(2-hydroxyethyl)-isocyanurat enthalten (vgl. EP 258 685).

Die beschriebenen Mischungen entwickeln zwar einen guten oder zumindest ausreichenden Flammschutzeffekt, weisen aber noch verschiedene Nachteile auf, die eine breite technische Anwendung in Polyolefinen bisher behindern.

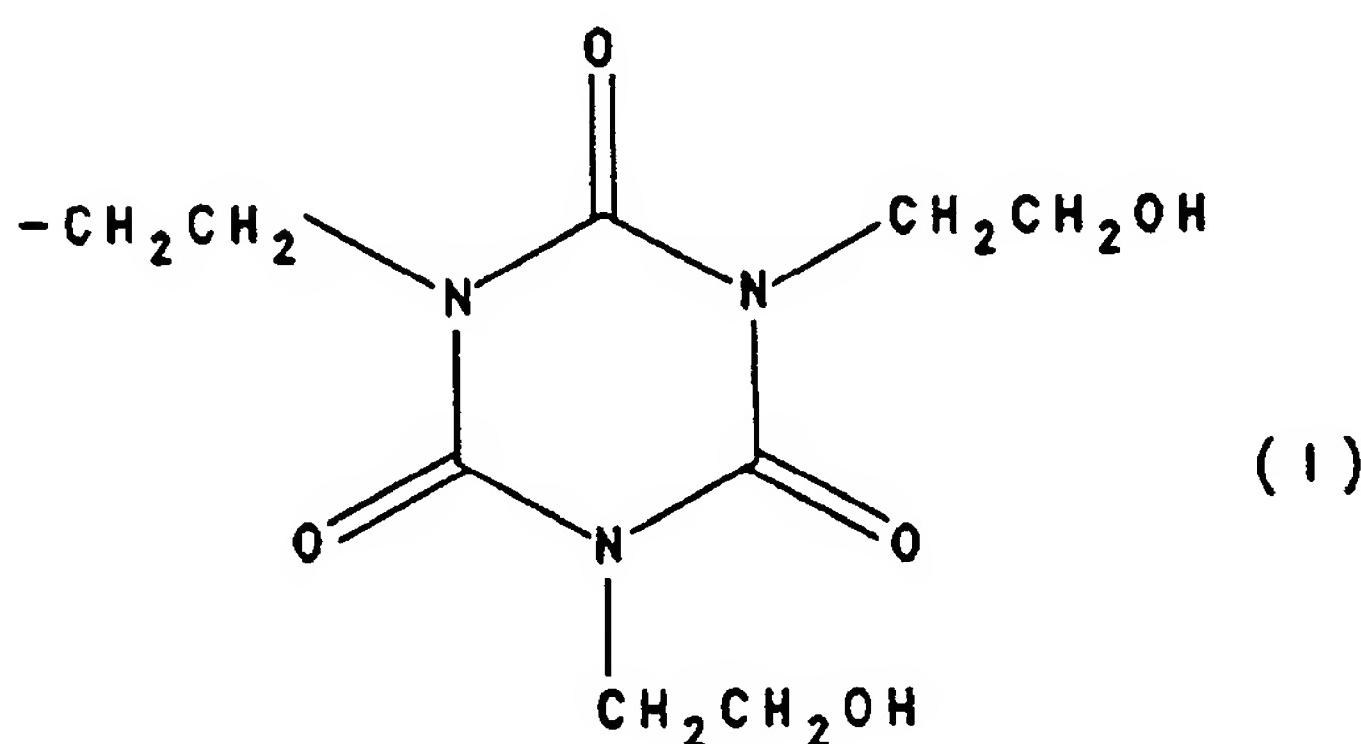
So sind die Verarbeitungstemperaturen der entsprechenden polymeren Massen durch die Intumeszenz-Mischungen bisher auf 200 bis 250 °C begrenzt, der bevorzugte Bereich für die Spritzguß-Verarbeitung von Polypropylen liegt jedoch beispielsweise bei 250 bis 270 °C.

Die Wasserlöslichkeit der Intumeszenz-Mischungen oder einzelner Komponenten ist teilweise sehr hoch, so daß der Flammschutzeffekt der so ausgerüsteten polymeren Massen bei Kontakt mit Wasser relativ rasch vermindert oder ganz aufgehoben wird.

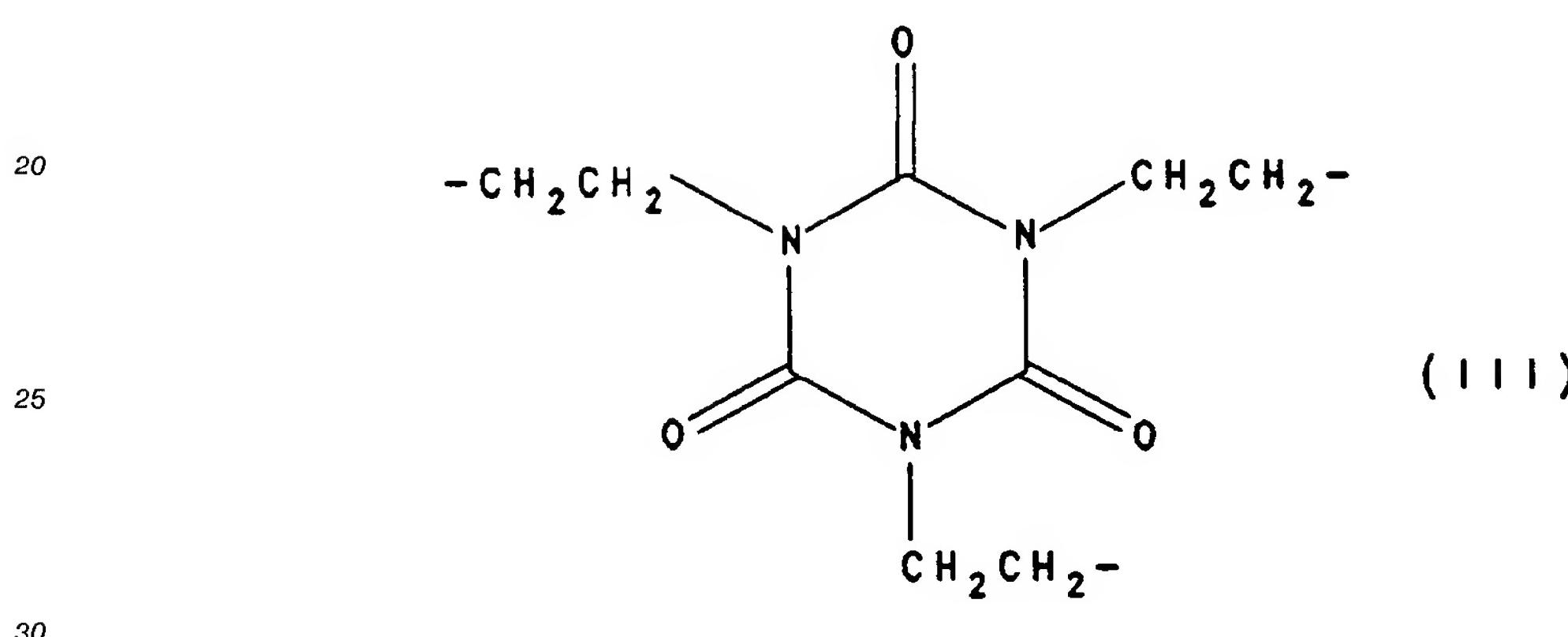
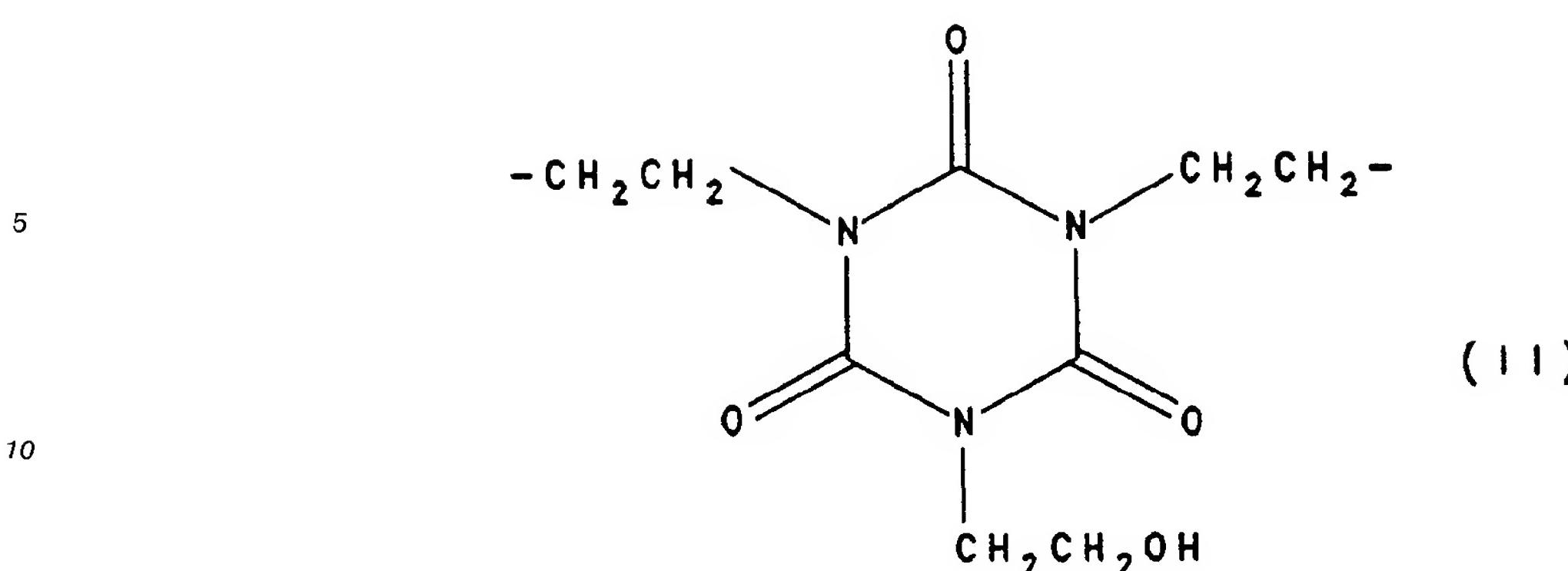
Außerdem kann, insbesondere bei erhöhten Gebrauchstemperaturen, ein Teil der Flammschutzmis-  
schung aus der polymeren Masse "ausschwitzen", was die Gebrauchsfähigkeit der polymeren Masse einschränkt und auch den Flammschutzeffekt vermindert.

Es wurde nun gefunden, daß bei Verwendung bestimmter aromatischer Carbonsäureester des Tris(2-hydroxyethyl)-isocyanurats als Synergisten zum polymeren Ammoniumphosphat die vorstehend genannten Nachteile vermieden werden können.

Die Erfindung betrifft somit eine flammwidrige Kunststoff-Formmasse bestehend aus  
50 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formmasse, eines Olefinpolymeren und  
15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formmasse, eines Flammschutzsystems bestehend aus  
80 bis 50 Gew.-% eines Ammoniumpolyphosphats der Formel  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ , worin n eine Zahl von 200 bis  
35 1000 ist, (= Komponente A), und  
50 bis 20 Gew.-% einer Verbindung (= Komponente B) enthaltend  
a) Einheiten der Formel I



b) Einheiten der Formel II



und  
d) Einheiten der Formel IV

35 Ar(COO-)<sub>m</sub> (IV),

worin Ar ein ein-, zwei- oder dreikerniges aromatisches Sechsringssystem bedeutet und m 2, 3 oder 4 ist.

Die erfindungsgemäße flammwidrige polymere Formmasse enthält 50 bis 85, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% eines der nachstehend aufgeführten Polymeren:

- 40 1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polyethylen hoher, mittlerer oder niederer Dichte (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Polymethylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen, wie beispielsweise von Cyclopenten oder Norbornen.
- 45 2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, beispielsweise Mischungen von Polypropylen mit Polyethylen oder mit Polyisobutylen.
- 50 3. Copolymeren von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie beispielsweise Ethylen-Propylen-Copolymere, Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylicsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennnorbornen.
- 55 4. Polystyrol, Poly(p-methylstyrol).
5. Copolymeren von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie beispielsweise Styrol-Butadien, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethyl-acrylat, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie beispielsweise einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie beispielsweise Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

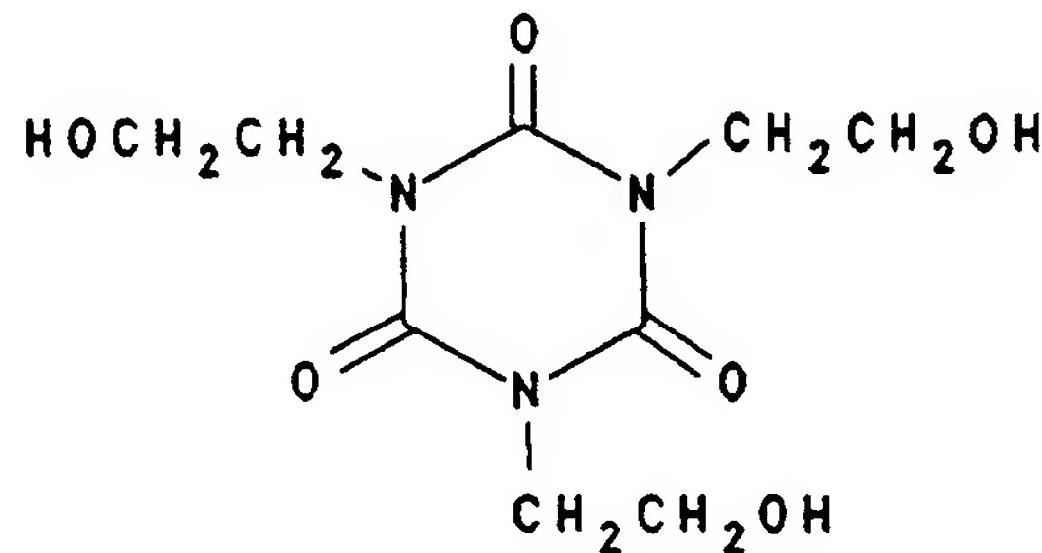
6. Ppropfcopolymere von Styrol, wie beispielsweise Styrol auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Polybutadien, Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 5) genannten Copolymeren, die beispielsweise als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

5 Bevorzugt als Polymere sind Polyolefine, insbesondere Polypropylen, Polyethylen und Ethylen-Vinyl-acetat-Copolymere.

10 Außerdem enthält die erfindungsgemäße Kunststoff-Formmasse 15 bis 50 Gew.-% eines Flammenschutzsystems, welches aus zwei Komponenten (A und B) besteht.

Die Komponente A dieses Flammenschutzsystems ist ein Ammoniumpolyphosphat der Formel  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ , worin n eine Zahl von 200 bis 1000, vorzugsweise etwa 700 ist, welches ein frei fließendes, in Wasser schwer lösliches Pulver darstellt und das mit 0,5 bis 25 Gew.-% eines Coatingsmittels, vorzugsweise mit einem gehärteten Melamin/Formaldehyd-Harz oder einem gehärteten Epoxidharz, umhüllt sein kann.

15 Die Komponente B des Flammenschutzsystems ist ein Umsetzungsprodukt des Tris(2-hydroxyethyl)-isocyanurats (THEIC) der Formel



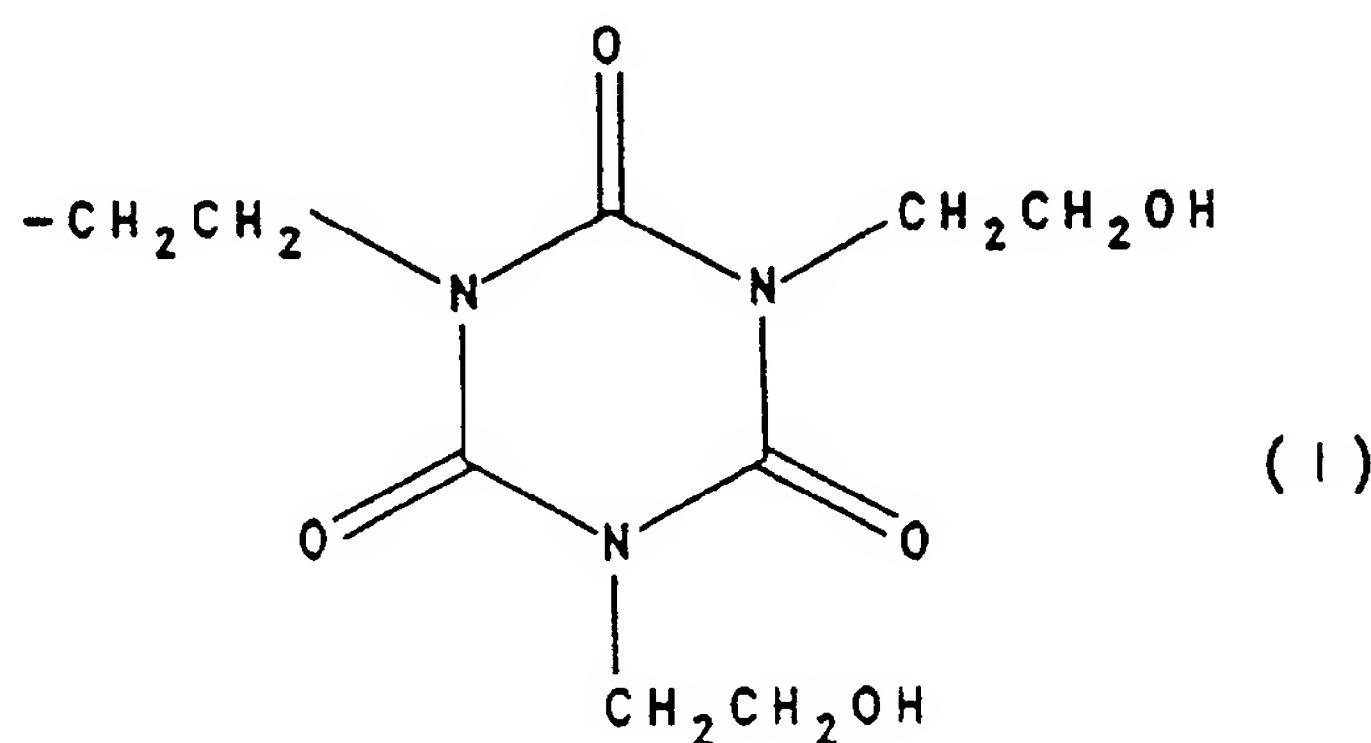
30 mit einer aromatischen Polycarbonsäure der Formel



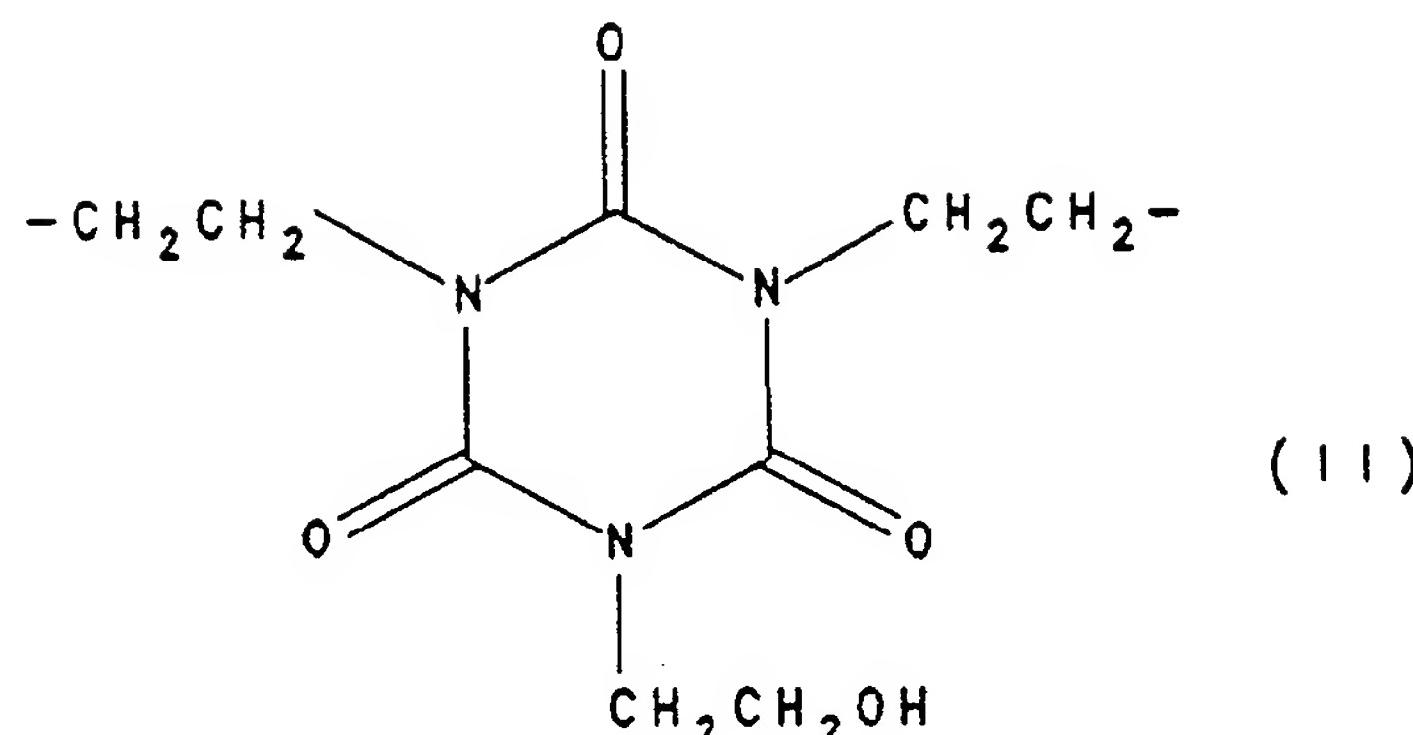
35 und stellt ein Gemisch von monomeren und oligomeren Estern dar, die auch vernetzt sein können. Der Oligomerisierungsgrad beträgt ca. 2 bis ca. 100, vorzugsweise 2 bis 20. Das Gemisch kann auch Verbindungen mit Etherfunktionen enthalten, die aus der Vernetzung zweier THEIC-Einheiten entstehen.

Die Komponente B des Flammenschutzsystems leitet sich demnach von

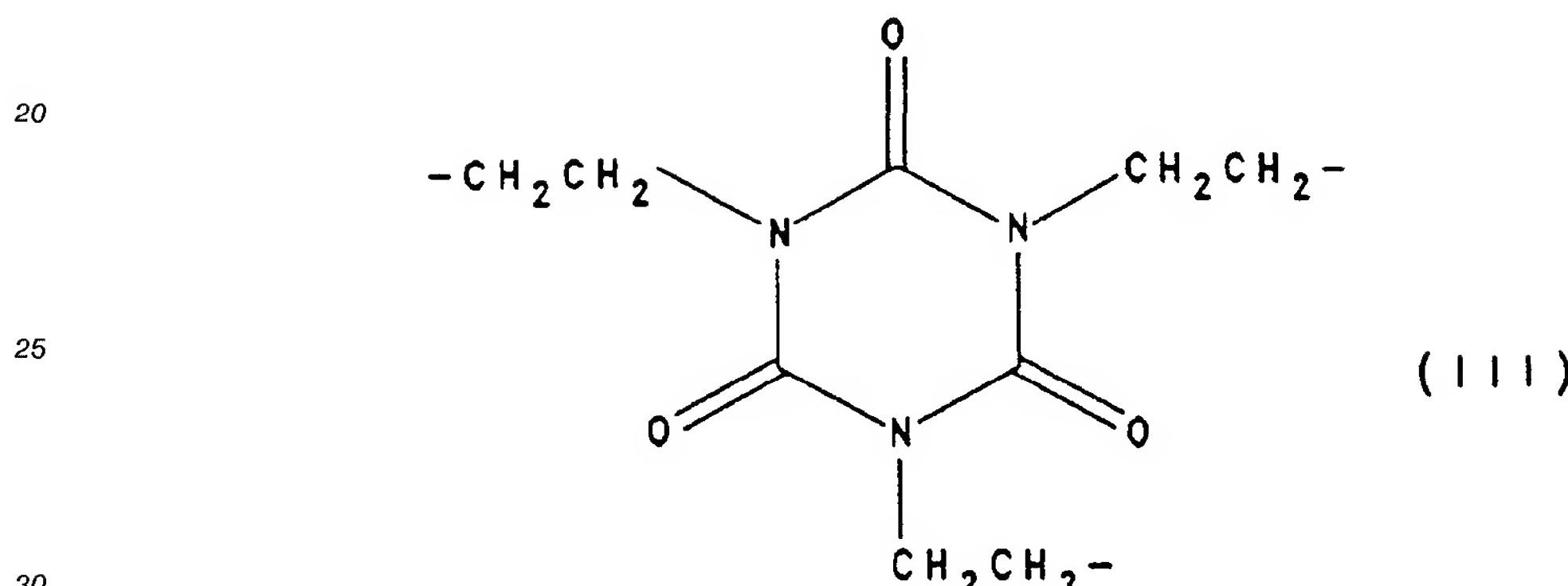
a) Einheiten der Formel I



55 b) Einheiten der Formel II



c) Einheiten der Formel III



und

#### d) Einheiten der Formel IV

Ar(COOH)<sub>m</sub> (IV).

worin Ar ein ein-, zwei- oder dreikerniges aromatisches Sechsringssystem bedeutet und m 2, 3 oder 4 ist, ab

40 Geeignete Polycarbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, Pyromellithsäure, Mellophansäure, Prehnitsäure, 1-Naphthoësäure, 2-Naphthoësäure, Naphthalindicarbonsäuren, Anthracencarbonsäuren.

Die Herstellung der Komponente B erfolgt durch Umsetzung des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit den Säuren, ihren Alkylestern oder ihren Halogeniden nach folgenden Beispielen:

45

230 g (0,88 mol) Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat (THEIC) wurden bei 150 °C aufgeschmolzen. Nach Zugabe von 1,5 g Titan-tetrabutylat und 62 g (0,22 mol) Ethyldiamintetraessigsäure wurde das kräftig gerührte Gemisch ca. 3 h auf 200 bis 210 °C erhitzt, wobei 16,5 g Wasser (92 % der Theorie) kondensiert werden konnten. Nach Abkühlen der Schmelze und anschließendem Mahlen erhielt man ein beiges Pulver mit einem Schmelzbereich von 65 bis 80 °C. Die Bestäubenzahl betrug 13 mg KOH/g.

#### THEIC-Nitrilotriessigsäureester (für Vergleichsbeispiel C):

261 g (1,0 mol) THEIC wurden bei 150 °C aufgeschmolzen. Nach Zugabe von 1,5 g Titanetetrabutylat und 63 g (0,33 mol) Nitrilotriessigsäure wurde das kräftig gerührte Gemisch ca. 3 h auf 180 bis 190 °C erhitzt, wobei 17 g Wasser (91,5 d.Th.) kondensiert werden konnten. Nach Abkühlen der Schmelze und

anschließendem Mahlen erhielt man ein schwach gelbes Pulver mit einem Schmelzbereich von 65 bis 80 °C. Die Restsäurezahl betrug 10 mg KOH/g.

THEIC-Maleinsäureester (für Vergleichsbeispiel D):

5        261 g (1,0 mol) THEIC wurde bei 150 °C aufgeschmolzen. Nach Zugabe von 1,5 g Titan-tetrabutylat und  
49 g (0,5 mol) Maleinsäureanhydrid wurde das kräftig gerührte Gemisch innerhalb von 4 h von 190 °C auf  
230 °C erhitzt, wobei 8,8 g Wasser (98 % d.Th.) kondensiert werden konnten. Nach Abkühlen der Schmelze  
und anschließendem Mahlen erhielt man ein weißes Pulver mit einem Schmelzbereich von 70 bis 80 °C. Die  
10      Restsäurezahl betrug 6 mg KOH/g.

THEIC-Terephthalsäureester:

15       979 g (3,76 mol) THEIC wurden bei 150 °C aufgeschmolzen. Nach Zugabe von 2,6 g Titan-tetrabutylat und 311,4 g (1,86 mol) Terephthalsäure wurde das kräftig gerührte Gemisch innerhalb von 7 h von 190 °C auf 230 °C erhitzt, wobei 66 g Wasser (97,5 % d.Th.) kondensiert werden konnten. Nach Abkühlen der Schmelze und anschließendem Mahlen erhielt man ein weißes Pulver mit einem Schmelzbereich von 80 bis 90 °C. Die Restsäurezahl betrug 11 mg KOH/g.

20       THEIC-Terephthalsäureester:

979 g (3,76 mol) THEIC wurden bei 150 °C aufgeschmolzen. Nach Zugabe von 4,1 g Titan-tetrabutylat und 373,7 g (2,25 mol) Terephthalsäure wurde das kräftig gerührte Gemisch innerhalb von 7 h von 190 °C auf 230 °C erhitzt, wobei 77 g Wasser (95 % d.Th.) kondensiert werden konnten. Nach Abkühlen der Schmelze und anschließendem Mahlen erhielt man ein weißes Pulver mit einem Schmelzbereich von 90 bis 105 °C. Die Restsäurezahl betrug 8 mg KOH/g.

THEIC-Terephthalsäureester:

30       861 g (3,3 mol) THEIC wurden bei 150 °C aufgeschmolzen. Nach Zugabe von 3,7 g Titan-tetrabutylat und 383,7 g (2,3 mol) Terephthalsäure wurde das kräftig gerührte Gemisch innerhalb von 8 h von 190 °C auf 230 °C erhitzt, wobei 80 g Wasser (96 % d.Th.) kondensiert werden konnten. Nach Abkühlen der Schmelze und anschließendem Mahlen erhielt man ein weißes Pulver mit einem Schmelzbereich von 100 bis 120 °C. Die Restsäurezahl betrug 6 mg KOH/g.

35       Das Flammenschutzsystem besteht zu 80 bis 50 Gew.-% aus der Komponente A und 20 bis 50 Gew.-% aus der Komponente B.

Neben dem Flammenschutzsystem kann die erfindungsgemäße Kunststoff-Formmasse zusätzlich die folgenden Additive enthalten:

40       1. Antioxidantien, beispielsweise alkylierte Monophenole, alkylierte Hydrochinone, hydroxlierte Thiodiphenylether, Alkyliden-Bisphenole, Benzylverbindungen, Acylaminophenole, Ester der  $\beta$ -(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie beispielsweise mit Methanol, Diethylenglykol, Octadecanol, Triethylenglykol, 1,6-Hexandiol, Pentaerythrit, Neopentylglykol, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Thiodiethylenglykol, Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid, Ester der  $\beta$ -(5-t-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie beispielsweise mit  
45       Methanol, Diethylenglykol, Octadecanol, Triethylenglykol, 1,6-Hexandiol, Pentaerythrit, Neopentylglykol, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Thiodiethylenglykol, Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid, Amide der  $\beta$ -(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propion-säure.

50       2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel  
2.1 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie beispielsweise das 5'-Methyl-, 3',5'-Di-t-butyl-, 5'-t-Butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-, 5-Chlor-3',5'-di-t-butyl-, 5-Chlor-3'-t-butyl-5'-methyl-, 3'-sec.-Butyl-5'-t-butyl-, 4'-Octoxy-, 3',5'-Di-t-amyl-, 3',5'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-Derivat.

55       2.2 2-Hydroxybenzophenone, beispielsweise das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzylxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3 Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoësäuren, beispielsweise 4-t-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-t-butylbenzoyl)resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzoësäure-2,4-di-t-butylphenylester, 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzoësäure-hexadecylester.

## 2.4 Acrylate, beispielsweise

$\alpha$ -Cyan- $\beta,\beta$ -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -iso-octylester,  $\alpha$ -Carbomethoxymtsäuremethylester,  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxyimtsäure-methylester bzw. -butylester,  $\alpha$ -Carbomethoxy-p-methoxyimtsäure-methylester, N-( $\beta$ -Carbomethoxy-9-cyano-vinyl)-2-methyl-indolin.

## 5 2.5 Nickelverbindungen, beispielsweise

Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-phenols], wie der 1:1- oder 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden wie n-Butyl-amin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickelalkyl-dithiocarbamate, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-t-butyl-benzylphosphonsäure-mono-alkylestern wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoiminen wie vom 2-Hydroxy-4-methyl-phenylundecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, Nickelsalze der 2-Hydroxy-4-alkoxybenzophenone.

## 10 2.6 Sterisch gehinderte Amine, beispielsweise

2.6.1 Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-glutarat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-glutarat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-succinat, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylbehenat, 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidylbehenat, 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21-on, 2,2,3,4,4-Penta-methyl-7-oxa-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21-on, 2,2,4,4-Tetramethyl-3-acetyl-7-oxy-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21-on, 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-20-( $\beta$ -lauryloxy-carbonylethyl)-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan, 2,2,3,4,4-Pentamethyl-7-oxa-3,20-diaza-20-( $\beta$ -lauryloxy-carbonylethyl)-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan, 2,2,4,4-Tetramethyl-3-acetyl-7-oxa-3,20-diazo-20-( $\beta$ -lauryloxy-carbonyl-ethyl)-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan, 1,1',3,3',5,5'-Hexahydro-2,2',4,4',6,6'-hexaaza-2,2',6,6'-bismethano-7,8-dioxo-4,4'-bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)biphenyl, N,N',N'',N'''-Tetrakis-[2,4-bis-[N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-butylamino]-1,3,5-triazin-6-yl]-4,7-diazadecan-1,10-diamin, N,N',N'',N'''-Tetrakis[2,4-bis-[N(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-butylamino]-1,3,5-triazin-6-yl]-4,7-diazadecan-1,10-diamin, N,N',N'',N'''-Tetrakis-[2,4-bis-[N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-methoxypropylamino]-1,3,5-triazin-6-yl]-4,7-diazadecan-1,10-diamin, N,N',N'',N'''-Tetrakis-[2,4-bis-[N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-methoxypropylamino]-1,3,5-triazin-6-yl]-4,7-diazadecan-1,10-diamin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-benzylmalonat, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraacbonsäure, 1,1'-(1,2-Ethandiyil)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon).

2.6.2 Poly-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,8-diazadecylen, Kondensationsprodukt aus 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-t-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin.

## 2.7 Oxalsäurediamide, beispielsweise

4,4'-Di-ocxyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-t-butyl-oxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-t-butylloxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-t-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4-di-t-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

## 3. Metalldesaktivatoren, beispielsweise

N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylyl-N'-salicyloyl-hydrazin, N,N'-Bis-salicyloyl-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,3-triazol, Bis-benzyliden-oxalsäuredihydrazid.

## 4. Phosphite und Phosphonite, beispielsweise

Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Trisnonylphenylphosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythrityl-diphosphit, Tris-(2,4-di-t-butylphenyl)-phosphit, Diisodecyl-pentaerythrityl-diphosphit, Bis-(2,4-di-t-butylphenyl)-pentaerythrityl-diphosphit, Tristearyl-sorbityltriposphit, Tetrakis-(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 3,9-Bis-(2,4-di-t-butylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro-[5.5]-undecan, Tris-(2-t-butyl-4-thio-(2'-methenyl-4'-hydroxy-5'-t-butyl)-phenyl-5-methenyl)-phenylphosphit.

## 55 5. Peroxidzerstörende Verbindungen, beispielsweise

Ester der  $\beta$ -Thio-dipropionsäure, wie beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercapto-benzimidazols, Zink-alkyl-dithiocarbamate, Dioctadecylsulfid, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis( $\beta$ -dodecylmercapto)-propionat.

6. Basische Co-Stabilisatoren, beispielsweise

Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamine, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren oder Phenolate, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat, Hydroxide und Oxide von Erdalkalimetallen oder des Aluminiums, beispielsweise CaO, MgO, ZnO.

7. Nukleierungsmittel, beispielsweise

4-t-Butylbenzoësäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Dibenzylidensorbitol.

8. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, beispielsweise

Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit.

9. Sonstige Zusätze, beispielsweise

Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Antistatika, Treibmittel.

Die verschiedenen zusätzlichen Additive der vorgenannten Gruppen 1 bis 7 werden den zu stabilisierenden Polymeren in einer Menge von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, zugesetzt. Der Mengenanteil der Additive der Gruppen 8 und 9 beträgt 1 bis 80, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formmasse.

Die Additive werden nach allgemein üblichen Methoden in die organischen Polymeren eingearbeitet.

Die Einarbeitung kann beispielsweise durch Einmischen oder Aufbringen der Verbindungen und gegebenenfalls weiterer Additive in oder auf das Polymere unmittelbar nach der Polymerisation oder in die Schmelze vor oder während der Formgebung erfolgen. Auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das Polymere direkt oder Einmischen in eine Lösung, Suspension oder Emulsion des Polymeren, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunstenlassen des Lösemittels kann die Einarbeitung erfolgen. Die Verbindungen sind auch wirksam, wenn sie in ein bereits granuliertes Polymer nachträglich in einem gesonderten Verarbeitungsschritt eingebracht werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen können auch in Form eines Masterbatches, der diese Verbindungen beispielsweise in einer Konzentration von 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% enthält, den flammwidrig auszurüstenden Polymeren zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Kunststoff-Formmasse kann in verschiedener Form angewendet werden, beispielsweise als flammwidrig ausgerüstete Folien, Fasern, Bändchen oder Profile.

Durch das erfindungsgemäß einzusetzende Flammenschutzsystem wird sowohl die Verarbeitungstemperatur der Kunststoff-Formmasse erhöht, als auch die Wasserlöslichkeit von Teilen der Formmasse nach der Verarbeitung deutlich gesenkt. Außerdem zeigen die flammwidrig ausgerüsteten Kunststoffteile eine verringerte Neigung zum "Ausschwitzen" von Bestandteilen des Flammenschutzsystems.

Die nachfolgenden Beispiele und Tabellen sollen die Erfindung näher erläutern.

Für die Herstellung der flammwidrigen Kunststoff-Formmassen wurde ein Polypropylen mit einem Schmelzindex MFI 230/5 von 55 g/10 min (®Hostalen PPU 0180, Hoechst) eingesetzt. Als Ammoniumpolyphosphat wurde ein im Handel erhältliches Produkt mit einem Wert für n von ca. 700 (®Exolit 422, Hoechst) verwendet. Die Verarbeitung erfolgte durch Mischen der Komponenten in einem Fluidmischer und Extrusion der Mischung in einem Einschneckenextruder (30 mm Schneckendurchmesser, 60 mm Länge) bei einer Temperatur von 230 bis 280 °C. Während der Extrusion wurde die Massetemperatur schrittweise um 5 oder 10 °C pro halbe Stunde erhöht. Dabei wurden das Einzugsverhalten der Mischung und die Qualität des extrudierten Strangs überprüft. Die in den Beispielen angegebene Grenztemperatur war erreicht, wenn der Polymerstrang sichtbar aufschäumte oder durch ungleichmäßigen Einzug der Mischung wiederholt abriß. Die Granulation des Polymerstrangs erfolgte unter Verwendung eines Granulators. Das auf diese Weise hergestellte Granulat wurde anschließend auf einer Spritzgußmaschine bei 220 bis 250 °C zu Prüfkörpern von 127 mm Länge, 12,7 mm Breite und 1,6 mm Dicke geformt.

Das Brandverhalten der Prüfkörper wurde nach der Vorschrift von UNDERWRITERS LABORATORIES: "Test for Flammability of Plastic Material - UL 94" (Fassung vom 2. Mai 1975) ermittelt. Die Angabe "n.k." in den Tabellen bedeutet "nicht klassifizierbar nach UL 94".

Die Wasserlagerung der gewogenen Prüfkörper erfolgte in einem auf 23 °C temperierten, gerührten Bad. Nach 30 Tagen wurden die Prüfkörper zunächst 48 Stunden bei 80 °C getrocknet und anschließend erneut gewogen.

In den Beispielen wurden als Komponente B folgende Polycarbonsäureester eingesetzt:

Beispiel

- A (Vergleich) Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat (THEIC)
- B (Vergleich) THEIC-Ethylendiamintetraessigsäureester
- 5 C (Vergleich) THEIC-Nitrilotriessigsäureester
- D (Vergleich) THEIC-Maleinsäureester
- 1 THEIC-Terephthalsäureester, monomer
- 2 THEIC-Terephthalsäureester, Dimer/Trimer-Gemisch
- 3 THEIC-Terephthalsäureester, Tetramer
- 10 4 wie Beispiel 3.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

### Tabelle

	Beispiel		A	B	C	D	1	2	3	4
20	Polypropylen	[Gew.-%]	72	72	72	72	72	72	72	72
Komponente A	[Gew.-%]	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7	19,4
Komponente B	[Gew.-%]	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	6,5
25	Standard-Additive	[Gew.-%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<b>Grenztemperatur bei</b>										
30	Verarbeitung	[°C]	245	245	255	240	275	280	280	285
<b>UL-94-Vertikaltest</b>										
35			V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0
<b>Gewichtsverlust bei</b>										
40	Wasserlagerung									
30 Tage bei 23 °C	[%]	7	8,9	8,0	6,6	0,6	0,4	0,2	0,2	
45	UL-94-Vertikaltest									
	nach Wasserlagerung		V-2	n.k.	n.k.	n.k.	V-2	V-0	V-2	V-0

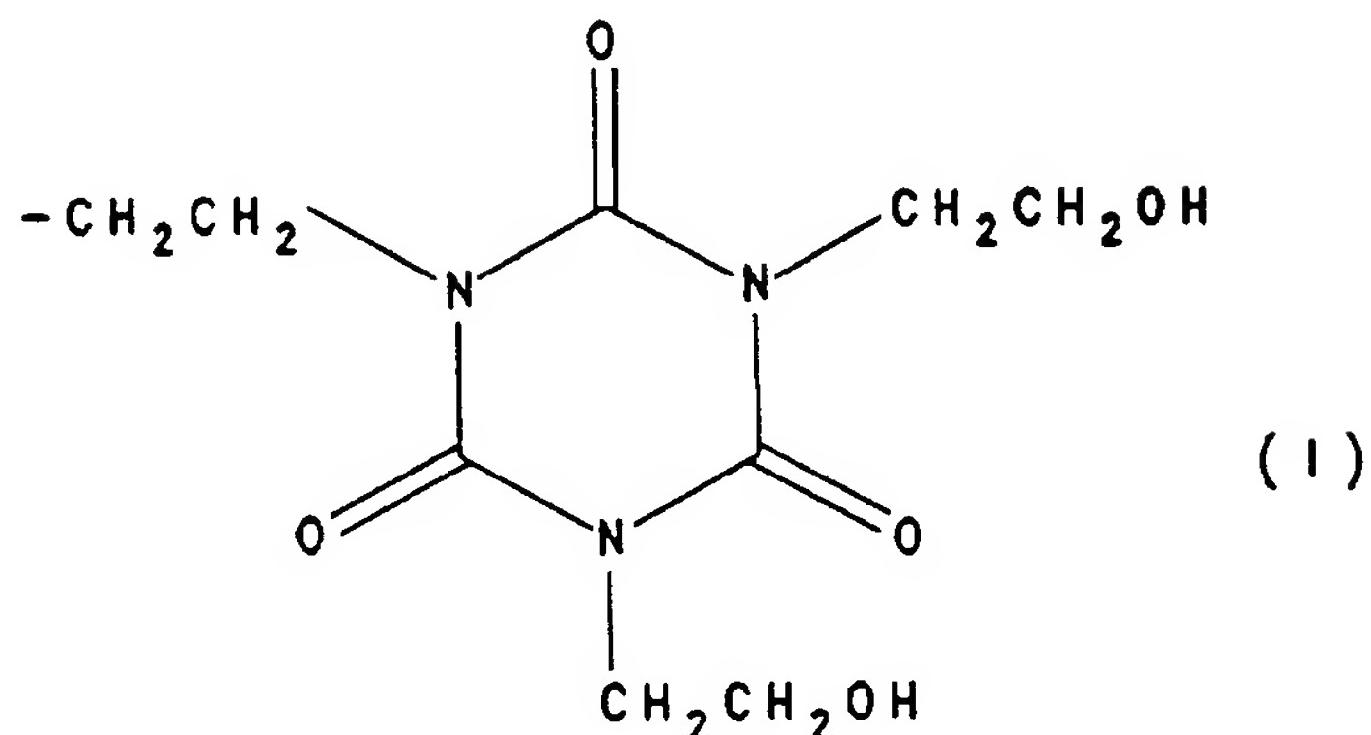
Ein Ausschwitzen von Bestandteilen des Flammenschutzsystems konnte nicht beobachtet werden.

### Patentansprüche

1. Flammwidrige Kunststoff-Formmasse bestehend aus  
50 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formmasse, eines Olefinpolymeren und  
55 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formmasse, eines Flammenschutzsystems  
bestehend aus  
80 bis 50 Gew.-% eines Ammoniumpolyphosphats der Formel  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ , worin n eine Zahl von 200  
bis 1000 ist, (= Komponente A), und

50 bis 20 Gew.-% einer Verbindung (= Komponente B) enthaltend  
 a) Einheiten der Formel I

5



10

15

b) Einheiten der Formel II

20

25

30

35

c) Einheiten der Formel III

40

45

50

( II )

( III )

55

und  
 d) Einheiten der Formel (IV)

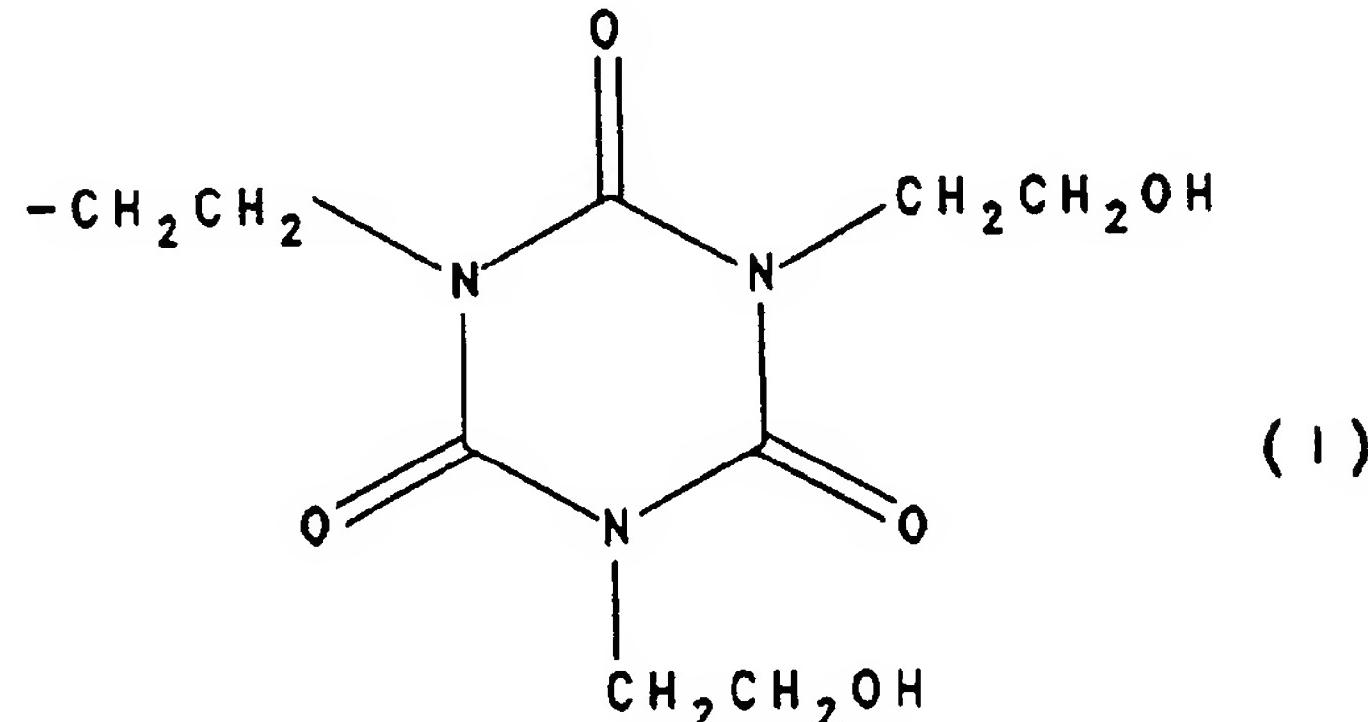
$\text{Ar}(\text{COO}-)_m$  (IV),

worin Ar ein ein-, zwei- oder dreikerniges aromatisches Sechsringssystem bedeutet und m 2, 3 oder 4 ist.

2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefinpolymere Polyethylen ist.
- 5 3. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefinpolymere Polypropylen ist.
4. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumpolyphosphat (Komponente A des Flammenschutzsystems) mit 0,5 bis 25 % seines Gewichtes mit einem Coatingmittel umhüllt ist.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung einer flammwidrigen Kunststoff-Formmasse bestehend aus 60 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formmasse, eines Olefinpolymeren und 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formmasse, eines Flammenschutzsystems, durch Mischen der Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Olefinpolymeren ein Flammenschutzsystem bestehend aus 80 bis 50 Gew.-% eines Ammoniumpolyphosphats der Formel  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ , worin n eine Zahl von 200 bis 1000 ist, (= Komponente A), und 50 bis 20 Gew.-% einer Verbindung (= Komponente B) enthaltend
- 15 a) Einheiten der Formel I

20

25



30

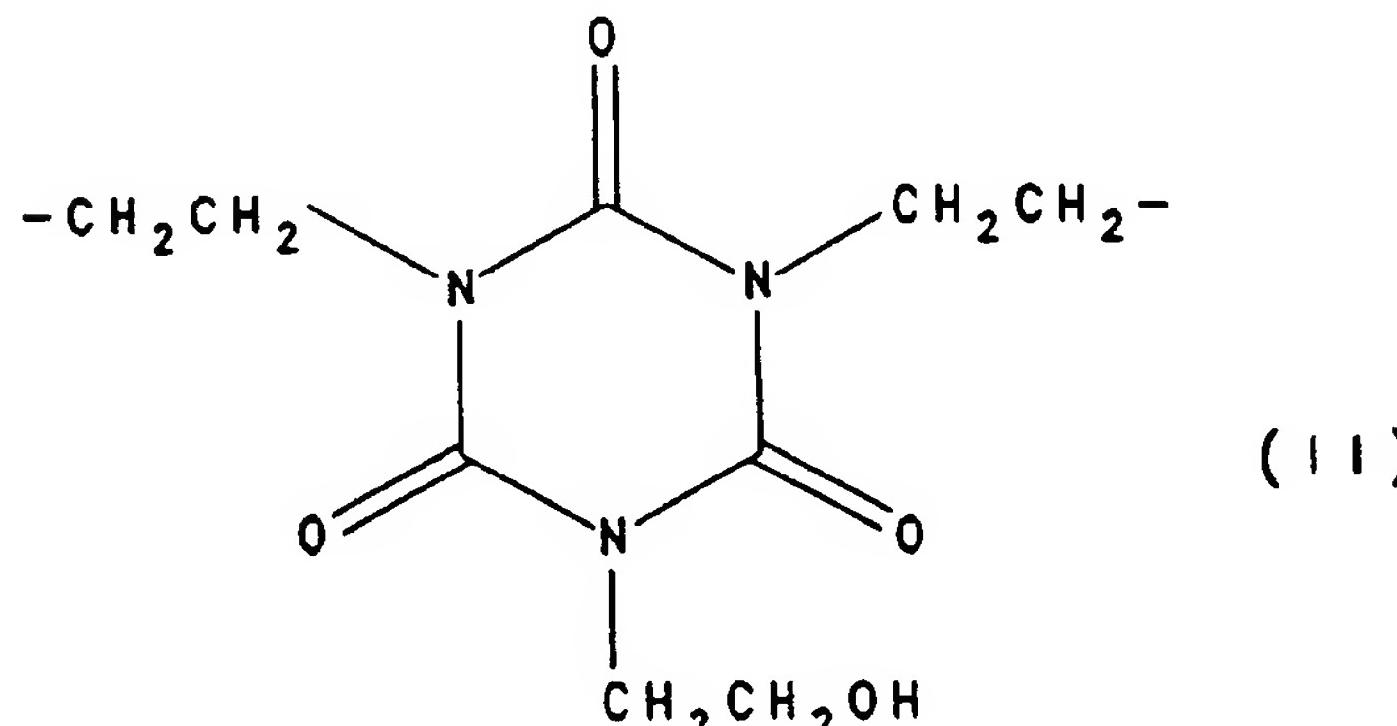
35

- b) Einheiten der Formel II

40

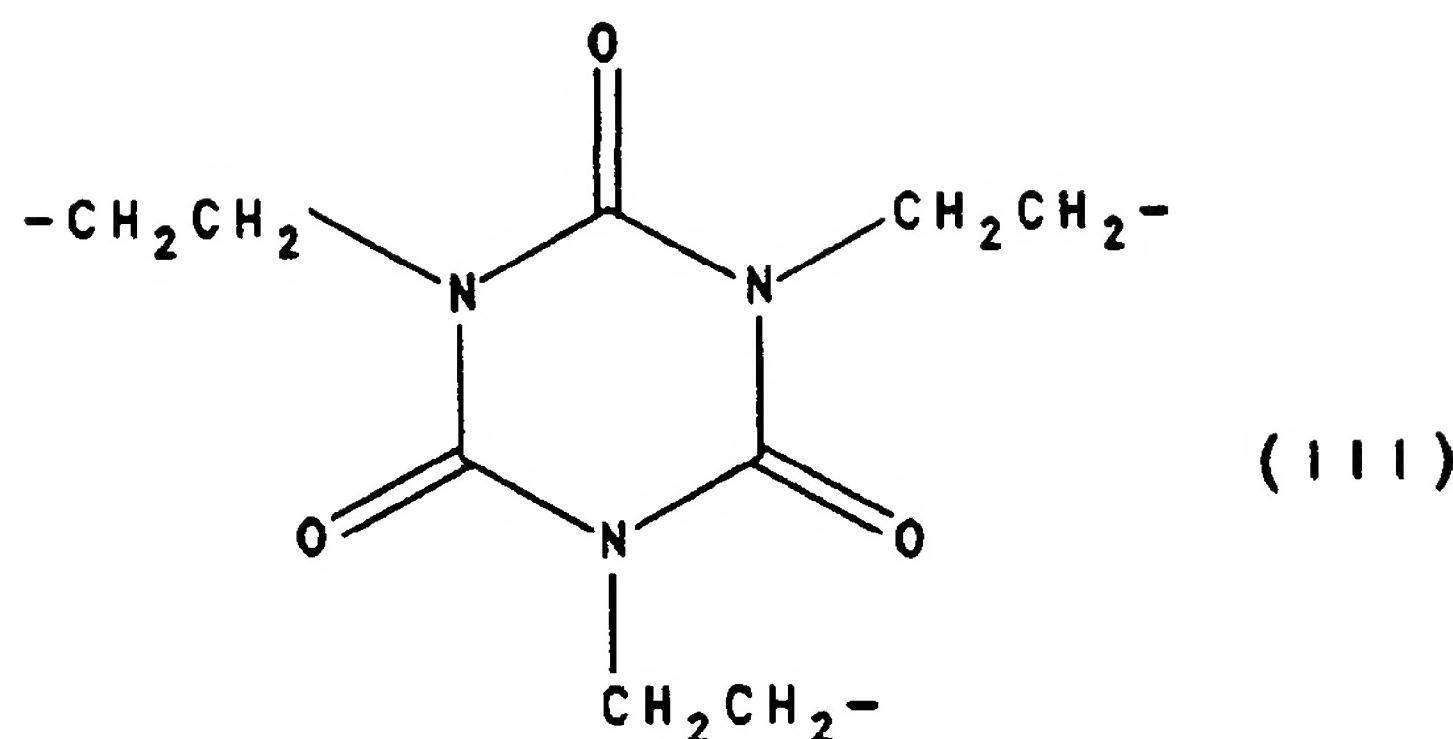
45

50



- c) Einheiten der Formel III

55



und

d) Einheiten der Formel IV

20 Ar(COO<sup>-</sup>)<sub>m</sub> (IV),

worin Ar ein ein-, zwei- oder dreikerniges aromatisches Sechsringssystem bedeutet und m 2, 3 oder 4 ist, zumischt.

6. Verwendung der Formmasse gemäß Anspruch 1 zur Herstellung flammwidrig ausgerüsteter Formteile.

25

30

35

40

45

50

55